

2B10

液晶核末端にトリフルオロメチル基を持つ液晶の合成と分子配列  
 (山口大・工) ○段 梅莉, 岡本浩明, 溝添長武, Vladimir Petrov, 竹中俊介  
 (お茶大・院人間文化) 久保慶枝, 堀 佳也子

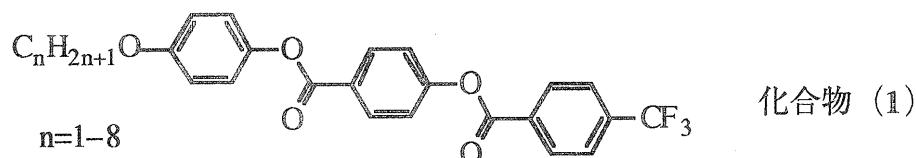
# Synthesis and Molecular Arrangement of Liquid Crystals having a Trifluoromethyl Group at the Terminal Position

Meili DUAN, Hiroaki OKAMOTO, Osamu MIZOZOE, Vladimir F. PETROV, and Shunsuke TAKENAKA,  
 (Department of Advanced Materials Science and Engineering, Yamaguchi Univ., Tokiwadai 2557, Ube,  
 Yamaguchi 755-8611), Chikae KUBO and Kayako HORI (Graduate School of Humanities and Sciences,  
 Ochanomizu Univ., Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610)

We have synthesized a homologous series of 4-(4-alkoxyphenoxy)carbonylphenyl 4-trifluoromethylbenzoates (compounds 1) and examined their thermal properties and molecular arrangements. The transition temperatures, the latent heats and the characterizations of the mesophases were achieved by polarizing microscope, DSC, and small angle X-ray diffraction measurements. These homologous series of 1 show nematic, smectic A and/or highly ordered smectic phases. The layer spacings of the smectic A phases indicate that the each layer spacing of the homologs is about 2 Å longer than the molecular length. These results indicate that the trifluoromethyl group is located at the boundary of the smectic walls.

## 1. 緒言

近年、高性能表示デバイスの開発をめざして、トリフルオロメチル基を有する液晶化合物の研究が精力的に行われているが、トリフルオロメチル基が分子配列に及ぼす影響については未だ明確でない部分が多い。そこで、本研究では下に示すような分子末端にトリフルオロメチル基を有する三環性液晶化合物 (1) を合成し、その液晶性ならびに分子配列について検討した。



## 2. 結果と考察

合成した化合物 1 の相転移挙動及び小角X線回折測定から求めたスメクチックA相の面間隔と分子長を表にまとめた。メトキシ同族体からネマチック相が発現し、エトキシ同族体からは高次のスメクチック相とスメクチックA相が発現した。スメクチックA相の熱安定性は210℃付近で一定であったが、低温側の高次のスメクチック相は炭素鎖の伸長に伴い、その熱安定性は低下し、120℃付近で一定になった。このことは、それぞれのスメクチック相は異なった分子配列をしていることを示している。

表に示すように小角X線回折測定により求めたスメクチックA相での面間隔は、半経験的分子軌道法計算 (AM1法) により求めた分子長よりも常に2 Å程度長い。

これらの結果から、スメクチックA相においては、図1に示すように分子末端に位置するトリフルオロメチル基がスメクチック層の外側に位置した分子配列をしていると考えられる。

表 化合物 1 の相転移温度とスメクチックA 相の面間隔  $d$  ならびに分子長  $l$ 

Compounds		Transition Temperatures (°C)					layer spacings	mol. lengths		
n		C	S	S <sub>A</sub>	N	I	$d$ (Å)	$l$ (Å)	$d/l$	$d-l$ (Å)
1a	1	• 231	—	—	• 233	•				
1b	2	• 191	(• 181)	• 209	• 228	•	24.4	22.0	1.1	2.4
1c	3	• 147	• 165	• 214	• 215	•		23.3		
1d	4	• 154	(• 142)	• 217	—	•	26.6	24.4	1.1	2.2
1e	5	• 130	(• 123)	• 215	—	•	27.9	25.7	1.1	2.2
1f	6	• 135	(• 120)	• 214	—	•	28.9	26.8	1.1	2.1
1g	7	• 128	(• 118)	• 211	—	•	30.1	28.1	1.1	2.0
1h	8	• 128	(• 118)	• 210	—	•	31.5	29.2	1.1	2.3

また、スメクチック A 相の面間隔に由来するピーク強度は末端炭素鎖の鎖の偶数・奇数により違いが見られ、炭素鎖が偶数の場合、スメクチック相の面間隔に由来する比較的強い回折ピークが得られた。この原因は明らかではないが、炭素鎖の偶奇により、スメクチック A 相での秩序度が異なるためと考えられる。

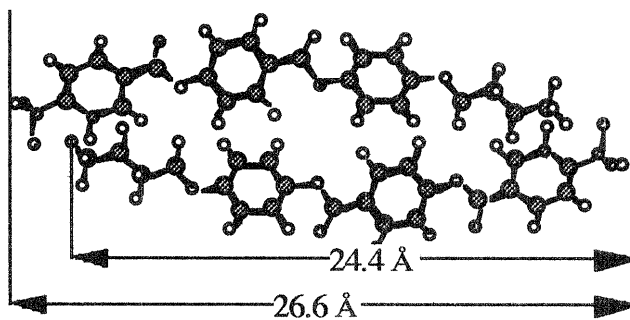


図1 スメクチックA 相での分子配列

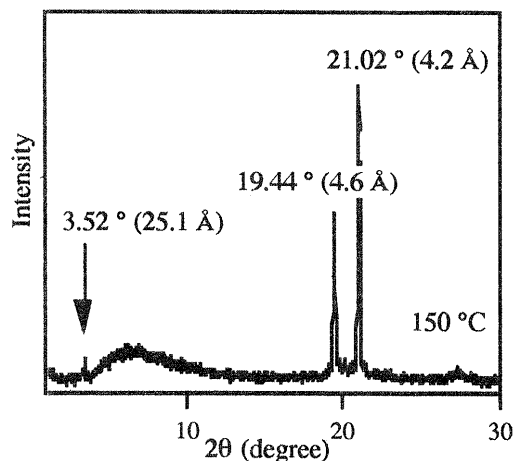


図2 X-ray プロファイル (1c)

一方、低温側スメクチック相は図2に示したプロファイルから分子短軸方向に二種類の規則性を持つことからヘリングボーン構造をしたスメクチックE相のような高次の液晶相と推定される。

一方、化合物 1c の単結晶X線構造解析では、化合物 1c の結晶構造は図1に示すスメクチックA相の分子配列とは異なることが明らかとなった。結晶構造と高次のスメクチックならびにスメクチック A 相での分子配列の相関について検討した。